

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑭ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—13237

⑮ Int. Cl.<sup>3</sup>  
G 03 C 1/71  
H 01 L 21/30

識別記号

庁内整理番号  
7267—2H  
Z 6603—5F

⑯ 公開 昭和59年(1984)1月24日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 12 頁)

⑭ フォトレジスト組成物

⑰ 特 願 昭57—123704

⑱ 出 願 昭57(1982)7月14日

⑲ 発 明 者 長田司郎

倉敷市浜ノ茶屋1丁目12—13—  
2

⑳ 発 明 者 大塚清人

倉敷市酒津1652—1

㉑ 発 明 者 港野尚武

茨城県鹿島郡神栖町知手3406—  
23

㉒ 発 明 者 高松秀雄

茨城県鹿島郡波崎町太田98

㉓ 出 願 人 株式会社クラレ

倉敷市酒津1621番地

㉔ 代 理 人 弁理士 本多堅

明 細 書

1. 発明の名称

フォトレジスト組成物

2. 特許請求の範囲

(1) ジェン単量体単位100あたり0.01～20モルのカルボキシル基または該カルボキシル基に誘導しうる基を有する共役ジェン系重合体の環化ゴム(イ)と光架橋剤(ロ)を主成分とするフォトレジスト組成物。

(2) カルボキシル基または該カルボキシル基に誘導しうる基を有する共役ジェン系重合体の環化ゴム(イ)が、共役ジェン系重合体にマレイン酸系化合物を付加した後、環化することにより得られた環化物である特許請求の範囲(1)記載の組成物。

(3) カルボキシル基または該カルボキシル基に誘導しうる基が、アクリル酸系化合物またはマレイン酸系化合物を用いることにより環化ゴムに導入された基である特許請求の範囲(1)記載の組成物。

(4) 環化ゴム(イ)が、10,000～500,000の数平均分子量を有する環化物である特許請求の範囲(1)記載の組成物。

(5) 光架橋剤(ロ)が、シアジド化合物である特許請求の範囲(1)記載の組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、フォトリソグラフィに好適なゴム系フォトレジスト組成物に関する。更に詳しくは、カルボキシル基を有する共役ジェン系重合体の環化物を用いることにより、基板に対する優れた密着性を有する高感度ネガ型環化ゴム系フォトレジスト組成物に関する。

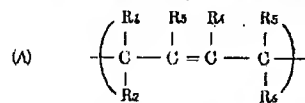
フォトリソグラフィ処理を利用して製造されるトランジスタやIC、LSIなどの半導体素子はますます集積回路化、つまり小型化されつつあり、今日でも最も技術画新の目ざましい分野の一つと見なされている。これにともなつて、各構成々分に対する要求性能は一段と厳しく、かつ高くなつてきている。

一般に、この種の環化ゴムの物性は、その分子

量、分子量分布、環化率、環化度、ミクロ構造などによつて定まり、これらの因子がフォトレジストの性能に大きな影響を与えることは、周知のとおりである。しかしながら、例えば環化ポリイソブレンゴムを用いたフォトレジストの場合、環化物の分子量は高ければ高い程、フォトレジストとしての感度は高くなるが、逆に分子量が高過ぎると現像性が悪くなり、解像度が低下するとか、環化率が高い程、解像度は高くエツダの切れもよいが、基板に対する密着性が低下するとかいうようにレジスト適性を左右する多くの諸因子の中から、ある特定の因子のみをつきつめて変化させても必ず複数の物性が複雑に相関して影響を受け、ある物性は向上するが、逆に他の物性低下をともなうといった傾向が認められる。このため一義的に諸因子を設定していくことは難しく複雑にいろいろ各因子間の相関を考慮しつつ、諸物性値のバランスを配慮した適正範囲内に条件を規定せざるを得ない。このことがこの種の改良研究を複雑かつ困難なものにしている。

物(イ)および光架橋剤(ロ)を主成分とするフォトレジスト組成物において、前記環化物が、カルボキシル基または該カルボキシル基に誘導しうる基を環化前の共役ジエン系重合体のジエン単量体単位100あたり0.01~20モルを有する環化ゴムであることを特徴とする、密着性が優れ、ピンホールのない高解像ネガ型環化ゴム系フォトレジスト組成物を提供するものである。

本発明で用いる、カルボキシル基または該カルボキシル基に誘導しうる基を有する環化ゴムは、

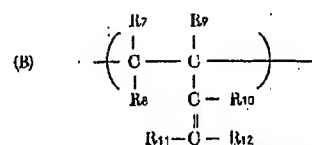


(ここで、 $R_1 \sim R_6$ は、各々水素原子、アルキル基またはアリール基を表わし、それらは同じであつても、異なつていてもよい)で示される共役ジエンにもとづく単位、または

このようなフォトレジスト組成物としての必要性のうち、特にその重要性、向上(改善)の必要性が常に主張されてきたものの一つに、基板に対するレジストの密着性がある。技術的進展の著しい今日においても、その要求はかわらず、むしろ新たな技術革新にともない、ますます他の物性と相まつた密着性の向上が望まれている。最近開発されたポリブタジエン環化物においても密着性の改良が問題とされている。

本発明者らは、この点に留意し、鋭意検討した結果、カルボキシル基またはカルボキシル基に誘導しうる基を有する共役ジエン系重合体環化物をつくり、該環化物をフォトレジストに用いることにより、密着(接着)性を顯著に向上させることが可能で、かつ新たな官能基の導入という従来法と異なる手法を導入したことにより、物性のバランスを大幅に変えることが可能になり、感度および解像度等をも併せて向上させることを見出し、本発明を完成するに至つた。

すなわち、本発明は、共役ジエン系重合体環化



(ここで、 $R_7 \sim R_{12}$ は、各々水素原子、アルキル基またはアリール基を表わし、それらは同じであつても、異なつていてもよい)で示される共役ジエンにもとづく単位、または

(イ)共役ジエンと共重合しうる不飽和脂肪族炭化水素または不飽和芳香族炭化水素、含窒素脂肪族炭化水素にもとづく単位、および

(ロ) $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸、その酸無水物またはそのエステル誘導体等の不飽和単量体にもとづく単位、を含有する重合体の環化ゴムであり、例えば(A)および/または(B)の単位にもとづく重合体あるいは該重合体にさらに(イ)の単位を有する重合体の重合生成を前記(ロ)の不飽和単量体の共存下に実施し、(ロ)にもとづく単位を共重合成分とする共重合体を得、次いで環化する方法(1)、(A)および/または(B)の単位にもとづく重合体、あるいは該重

合体にさらに(C)の単位を有する重合体に、前記(B)の不飽和単量体を付加し、次いで環化する方法(II)、または、(A)および/または(B)の単位にもとづく重合体あるいは該重合体にさらに(C)の単位を有する重合体を環化し、次いで前記(C)の不飽和単量体を付加させる方法(III)等により得られる。なかでも、前記(II)の方法によつて得られた環化物は、本発明の所期の目的に最もよく合致する。

(A)および/または(B)の単位にもとづく共役ジエン系重合体の例としては、イソプレン、ブタジエン、ペンタジエンあるいはフェニルブタジエン等の共役ジエンの重合体あるいは共重合体、また(A)および/または(B)および(C)の単位にもとづく共役ジエン系重合体とは前記共役ジエンと、例えばステレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、エチレン、プロピレン、イソブチレンあるいはアクリロニトリルとの共重合体を挙げることができる。これらのなかでも、特にポリイソプレンが本発明の所期の目的にもつともよく合致するので、好ましく用いられる。

環化物の製造時の分離、精製工程はもとより、フोटレジストの現像時の条件設定が困難となる。したがつてその量は、共役ジエン系重合体のジエン単量体単位あたり0.01~20モル、好ましくは、0.1~10モルが適当である。なお、共役ジエン系重合体を環化し、次いでカルボキシル基またはカルボキシル基に誘導しうる基を導入する際のその量は、環化前の共役ジエン系重合体のジエン単量体単位100あたりの量で規定され、カルボキシル基またはカルボキシル基に誘導しうる基を有する共役ジエン系重合体のその量と同じ量である。

共役ジエン系重合体の環化反応は、カルボキシル基等の有無により若干反応条件が異なる場合があるものの、通常のフリーデルクラフツ触媒、例えば硫酸、パラトルエンスルホン酸、三沸化ホウ素、塩化アルミニウム、四塩化スズ、四塩化チタン、塩化亜鉛、エチルアルミニウムジクロリド、トリアルキルアルミニウム/四塩化チタン、またはアルキルアルミニウムハライド/ハロゲン化炭化水素あるいはハロゲン酢酸を用いて実施するこ

(II)の不飽和単量体の例としては、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル等のアクリル酸系化合物、マレイン酸、無水マレイン酸、マレイン酸メチルエステル、マレイン酸ジメチルエステル等のマレイン酸系化合物、イタコン酸、フマル酸、クロトン酸またはメサコン酸等が挙げられる。これらのなかでも、マレイン酸系化合物が最も好ましく用いられ、それらを共役ジエン系重合体の系に添加して付加すると、共役ジエン系重合体と反応し、コハク酸残基または無水コハク酸残基、コハク酸モノエステル残基あるいはコハク酸ジエステル残基等のコハク酸誘導体残基を側鎖とするカルボキシル基含有共役ジエン系重合体が生成する。

カルボキシル基またはカルボキシル基に誘導しうる基を有する共役ジエン系重合体において、カルボキシル基またはカルボキシル基に誘導しうる基を与える(II)にもとづく基の量は、少な過ぎると、充分な接着改良効果が得られず、また多過ぎると、

とができる。

本発明において、環化ゴムの数平均分子量は、少な過ぎると、フोटレジストの現像時におけるフोटレジストの溶解性が大で残膜性が悪く、また被膜強度もよくない。一方多過ぎると高粘性および低溶解性に帰因して作業性悪化、解像度低下等がみられる。したがつてその数平均分子量は、10,000~500,000、好ましくは50,000~300,000の範囲が適当である。

本発明で用いる光架橋剤としては、ジアジド化合物が好ましく用いられる。その例としては、4,4'-ジアジドベンゾフェノン、4,4'-ジアジドカルボン、4,4'-ジアジドジフェニル、p-フェニレンビスアジド、2,6-ビス-(4'-アジドベンザル)-3-メチルシクロヘキサノン等が用いられる。その使用量は、少な過ぎると添加効果が小さく、一方多過ぎると、現像後の残膜率が低くなるので欠陥が出てくる場合があり、環化物100重量部に対して0.1~10重量部の範囲にあるのが好ましい。

本発明のフォトレジスト組成物は、環化ゴムと光架橋剤を主成分とするものであるが、他に増感剤、保存安定剤を配合することも可能である。また、ハレーション防止用吸光性材料等のネガ型環化ゴム系フォトレジスト用添加剤を配合することができる。前記増感剤としては、ベンゾフェノン、アントラキノン、1,2-ナフトキノン、1,4-ナフトキノン、2-メチルアントラキノン、ベンズアントロン、ピオラントロン、9-アントラアルデヒド等のカルボニル化合物、アントラセン、クリセン等の芳香族炭化水素、ニトロベンゼン、p-ジニトロベンゼン、p-ニトロビフェニル、2-ニトロフルオレン、5-ニトロアセナフテン等のニトロ化合物、ニトロアニリン、2-クロロ-4-ニトロアニリン、2,6-ジクロロ-4-ニトロアニリン、5-ニトロ-2-アミノトルエン、テトラシアノエチレン等の窒素化合物、ジフェニルジスルフィド等のイオウ化合物が挙げられる。また、前記保存安定剤としては、ヒドロキノン、メトキシフェノール、p-メーブチルカテコール

等のヒドロキシ芳香族化合物、ベンゾキノン、p-トルキノン、p-キシロキノン等のキノン類、フェニル-α-ナフチルアミン、p,p'-ジフェニルフェニレンジアミン等のアミン類、ジラウリルチオジプロピオナート、4,4'-チオビス(6-メーブチル-3-メチルフェノール)、2,2'-チオビス(4-メチル-6-メーブチルフェノール)、2-(3,5-ジメーブチル-4-ヒドロキシアニリン)、4,6-ビス(N-オクチルチオ)-8-トリアジンのようなイオウ化合物が挙げられる。

本発明のフォトレジスト組成物は、特に基板に対し優れた密着性(接着性)を有し、従来、密着性低下をもたらすため不適とされていた解像度向上のための環化ゴムの高環化率化、高環化度化による低粘性化、分子量分布をより狭くすることによる感度向上等の追求が可能となる。これにより、強度等の被膜特性に優れ、ピンホールも少なく、かつ高解像度を有する、特有の優れた密着性を与えるものとなる。なお、ここで環化率および環化度とは、通常高分子化学においていわれているも

のを意味する(例えば、ポリイソブレンの場合には、シー、エム、シー社編、R & D レポート 11「感光性樹脂の合成と応用(続)」第357頁、(1980年、シーエム、シー社発行)参照。)

以下、実施例によつて具体的に本発明を説明するが、本発明はそれらによつて何ら限定されるものではない。

#### 実施例1および比較例1

窒素雰囲気下、トルエン中でイソブレン単量体を $\alpha$ -メチルリチウムを用いて60℃で重合することにより得られた数平均分子量151,000のポリイソブレンの5%トルエン溶液を調製し、該溶液に無水マレイン酸を添加し、加圧反応器中、撹拌下に160℃で4時間反応させ、変性ポリイソブレンを得た。

該変性ポリイソブレンは、赤外吸収スペクトルで評価したところ、イソブレン単量体単位100あたり1.1モルの無水マレイン酸付加した変性物であった。次に、該変性物を5%のキシレン溶液とし、p-トルエンスルホン酸触媒の存在下、90℃で

5時間加熱撹拌反応し、環化物を得た。この環化物の数平均分子量は131,000であり、核磁気共鳴スペクトルによる構造解析の結果、その環化度は3.1、また環化率75.8%であり、いずれも解像度に好ましい結果を与える高いものであつた。

このようにして得た環化物<sup>(加水分解阻害剤)</sup>15.0gに光架橋剤として2,6-ビス(4-アジドベンザル)シクロヘキサノン0.35g、保存安定剤として2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-メーブチルフェノール)0.15gを用い、フォトレジスト組成物のキシレン溶液を調製した。該溶液をシリコーン酸化膜をつけたシリコンウエハー上に、スピナーを用い、膜厚1.0μmとなるよう、回転塗布し、85~95℃で30分間ブリベークした。次いで200Wの高圧水銀灯を用い、凸版印刷製解像度テストチャートクロムマスクを介して露光し、画像を焼き付けた。次いでキシレン系現像液で現像し、酢酸 $\alpha$ -ブチルでリンス後、150℃で30分間ポストベークし、半導体用エッチング剤(NH<sub>4</sub>F/HF水溶液)にてエッチング処理した。

一方、比較のために無水マレイン酸を添加、反応させること以外は、上記と同様にしてポリイソブレンの環化物を調製した。該環化物の数平均分子量、環化度および環化率は各々、115,000、3.0 および 75.0 であった。この環化物を用い、上記と同様にしてレジスト組成物として、焼き付け、現像そしてエッチング処理に供した。

これらの2種のフォトレジストについて比較したところ、無水マレイン酸付加変性ポリイソブレンの環化物を用いた場合には、環化度および環化率が高いのにもかかわらず、被膜の密着性は高く、現像した画像は鮮明な良好なものであり、現像処理以後における剝離傾向は認められず、耐エッチング性も良好であった。一方未変性ポリイソブレンの環化物は環化度が高いために考えられるが、密着性が悪く、そのことによる画像不良、特に耐エッチング性が不良であった。

#### 実施例 2

無水マレイン酸の添加割合をかえること以外は、実施例 1 と同様にして、数平均分子量 173,000 環

化度 2.9、環化率 69.2% の環化物を調製した。該環化物 10 g に 2,6-ビス(4-アジドベンザル)シクロヘキサノン 0.20 g、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール) 0.10 g を加え、フォトレジスト組成物溶液を調製した。該溶液をアルミニウム蒸着したシリコンウエハーに膜厚 1.0  $\mu m$  になるようスピナーで塗布した。95℃で、30分間プリベーク後、実施例 1 と同様、現像し、150~160℃で30分間ポストベークし、次いでリン酸でエッチング処理をした。

得られたレジスト被膜についてみてみたところ、ウエハーへの密着性は良好であり、現像後の画像の状態およびその耐エッチング性はともに満足すべきものであった。

#### 実施例 3

実施例 1 で用いたポリイソブレンをトルエンに溶解し、p-トルエンスルホン酸触媒の存在下、80℃で環化反応を行ない、数平均分子量 131,000、環化度 2.81、環化率 73% の環化物を得た。この環化物を 4% トルエン溶液とし、無水

マレイン酸を加え、160℃で5時間加圧密閉下付加反応を行なった。ゲル部分を口温、精製後、無水マレイン酸付加量を調べたところ、<sup>(付加量)</sup>は環化前のポリイソブレンのイソブレン単量体単位 100 あたり 1.9 モルであった。

このようにして得られた無水マレイン酸の付加<sup>の加水分解処理物</sup>した環化物~~を~~を用いて実施例 1 と同様にしてウエハー上に塗膜形成をし、現像、エッチング処理を行なった。密着性、画像の鮮明度、塗膜の剝離しにくさについて調べたところ、それらは、すべて良好なものであった。

#### 実施例 4

市販ポリイソブレンゴム(シェル化学特製カリフレックス)の素練り物を用いる他は、実施例 1 と同一条件にて無水マレイン酸付加および環化反応を行ない、無水マレイン酸の量が環化前のポリイソブレンのイソブレン単量体単位 100 あたり 2.05 モルであり、環化度 2.8、環化率 74.9% の環化物を得た。

この環化物を用い、実施例 1 と同様にしてフォ

トレジスト組成物を調製し、その性能について調べたところ、前記フォトレジスト組成物は、密着性改良効果により、安定な鮮明画像を与えるものであった。

特許出願人 株式会社 クラレ  
代理人 弁理士 本多 堅

手 続 補 正 書

昭和 57 年 9 月 14 日

特許庁長官 若 杉 和 夫 殿

1. 事件の表示

特願昭 57 - 123704 号

2. 発明の名称

フォトレジスト組成物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人  
倉敷市酒津 1621番地  
(108) 株式会社 ク ラ レ  
代表取締役 岡 林 次 男

4. 代 理 人

倉敷市酒津青江山2045の1  
株式会社 ク ラ レ 内  
電話 倉敷 0864(23)2271(代表)  
(6747) 佐 田 本 多 堅  
(東京連絡先)  
株式会社クラレ特許部  
電話 東京 03(277)3182

5. 補 正 の 対 象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

ン単位単位100あたり)1.5モル、環化  
度2.9、環化率69.2%の環化物」と訂正す  
る。

6. 補正の内容

- (1) 明細書第9頁第14~16行に記載の「通常  
のフリーデルクラフツ触媒、例えば硫酸、パ  
ラトルエンスルホン酸、三沸化ホウ素」を  
「例えば硫酸、パラトルエンスルホン酸、通  
常のフリーデルクラフツ触媒、例えば三沸化  
ホウ素」と訂正する。
- (2) 同第13頁第12行に記載の「5%トルエ  
ン溶液」を「5.0%トルエン溶液」と訂正す  
る。
- (3) 同第15頁第10行に記載の「環化物  
を用いた場合には」を「環化物を加水分解し  
たものを用いた場合には」と訂正する。
- (4) 同第15頁第15行に記載の「環化物  
は環化度が高いためと考えられるが」を「環  
化物を用いる」と訂正する。
- (5) 同第15頁第20行~第16頁第1行に記  
載の「数平均分子量173,000環化度2.9、  
環化率69.2%の環化物」を「数平均分子量  
173,000、カルボキシル基含量(インプレ

手 続 補 正 書

昭和 57 年 10 月 1 日

特許庁長官 若 杉 和 夫 殿

1. 事件の表示

特願昭 57 - 123704 号

2. 発明の名称

フォトレジスト組成物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人  
倉敷市酒津 1621番地  
(108) 株式会社 ク ラ レ  
代表取締役 岡 林 次 男

4. 代 理 人

倉敷市酒津青江山2045の1  
株式会社 ク ラ レ 内  
電話 倉敷 0864(23)2271(代表)  
(6747) 佐 田 本 多 堅  
(東京連絡先)  
株式会社クラレ特許部  
電話 東京 03(277)3182

5. 補 正 の 対 象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

6. 補正の内容

(1) 明細書第7頁第3～8行に記載の

「または……（中略）合致する」を  
「(A) および／または(B)の単位にもとづく  
重合体もしくは該重合体にさらに(C)の単位  
を有する重合体を環化し、次いで前記(C)の  
不飽和単量体(D)を付加させる方法(Ⅱ)、ま  
たは(A) および／または(B)の単位にもとづく  
重合体もしくは該重合体にさらに(C)の単位  
を有する重合体に前記(D)の不飽和単量体  
の共存下に環化付加する方法(Ⅲ)等により得  
られる。なかでも、前記(Ⅱ)または(Ⅲ)の方  
法によつて得られた環化物は、本発明の所期  
の目的に最もよく合致する。」

と訂正する。

全文訂正明細書

1. 発明の名称

フォトレジスト組成物の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 環化ゴムと光架橋剤を主成分とするフォトレジスト組成物を製造するにあたり、前記環化ゴムとして、ジエン単量体単位100あたり0.01～20モルのカルボキシル基または該カルボキシル基に誘導しうる基を有する共役ジエン系重合体の環化ゴム(Ⅰ)を用いることを特徴とするフォトレジスト組成物の製造方法。

(2) カルボキシル基または該カルボキシル基に誘導しうる基を有する共役ジエン系重合体の環化ゴム(Ⅰ)が、共役ジエン系重合体にマレイン酸系化合物を付加した後、環化することにより得られた環化物である特許請求の範囲(1)記載の製造方法。

(3) 環化ゴム(Ⅰ)が、10,000～500,000の数平均分子量を有する環化物である特許請求の範囲

(1)記載の組成物の製造方法。

手続補正書

特開昭59-13237(7)

昭和58年11月13日

特許庁長官若杉和夫殿

1. 事件の表示

特願昭57-123704号

2. 発明の名称

フォトレジスト組成物

3. 補正をする者

事件との関係

特許出願人

倉敷市酒津1621番地  
(108) 株式会社 クラレ  
代表取締役 上野他一

4. 代理人

倉敷市酒津青江山2045の1  
株式会社 クラレ 内  
電話 倉敷 0864(25) 9325 (直通)  
(6747) 外 東京 本多 堅  
(東京連絡先)  
株式会社クラレ特許部  
電話 東京 03(277) 3182

5. 補正の対象

明細書全文

6. 補正の内容

別紙のとおり。

(4) 光架橋剤が、ジアジド化合物である特許請求の範囲(1)記載の組成物の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、フォトリソグラフィに好適なゴム系フォトレジスト組成物の製造方法に関する。更に詳しくは、カルボキシル基を有する共役ジエン系重合体の環化物を用いることにより、基板に対する優れた密着性を有する高感度ネガ型環化ゴム系フォトレジスト組成物を高収率、高歩留りで製造する方法に関する。

フォトリソグラフィ処理を利用して製造されるトランジスタやIC、LSIなどの半導体素子はますます集積回路化、つまり小型化されつつあり、今日でも最も技術画新の目ざましい分野の一つと見なされている。これにともなつて、各構成々分に対する要求性能は一段と厳しく、かつ高くなつてきている。

一般に、この種の環化ゴムの物性は、その分子量、分子量分布、環化率、環化度、マイクロ構造などによつて定まり、これらの因子がフォトレジス

トの性能に大きな影響を与えることは、周知のとおりである。しかしながら、例えば環化ポリイソブレンゴムを用いたフォトレジストの場合、環化物の分子量は高めれば高い程、フォトレジストとしての感度は高くなるが、逆に分子量が高過ぎると現像性が悪くなり、解像度が低下するとか、環化率が高い程、解像度は高くエッチの切れもよいが、基板に対する密着性が低下するとかいうようにレジスト適性を左右する多くの諸因子の中から、ある特定の因子のみをつきつめて変化させても必ず複数の物性が複雑に相関して影響を受け、ある物性は向上するが、逆に他の物性低下をとまなりといった傾向が認められる。このため一義的に諸因子を設定していくことは難しく複雑にいろいろ各因子間の相関を考慮しつつ、諸物性値のバランスを配慮した適正範囲内に条件を規定せざるを得ない。このことがこの種の改質研究を複雑かつ困難なものにしている。

このようなフォトレジスト組成物としての必要性のうちの、特にその重要性、向上(改善)の必

要性が常に主張されてきたものの一つに、基板に対するレジストの密着性がある。技術的進展の著しい今日においても、その要求はかわらず、むしろ新たな技術革新にとまなり、ますます他の物性と相まつた密着性の向上が望まれている。最近開発されたポリブタジエン環化物においても密着性の改良が問題とされている。

このような問題を解決する方法として、マレイン化もしくはエポキシ化した環化ゴムとジエジド系光架橋剤とからなるフォトレジスト組成物を用いる方法(特開昭50-72702号公報参照)が期待されるが、前記マレイン化した環化ゴムは、環化ゴムに無水マレイン酸またはマレイン酸、同エステル同アミド等のマレイン酸誘導体を付加するものであり、かかるマレイン化した環化ゴムの製造方法は、マレイン化の際に高温もしくはラジカル発生触媒を必要とするため、副次的な反応、とりわけ多量のゲルを副生する反応を起こし、精製工程に多大な労力を要するばかりでなく、可溶部の分子量分布を大きく広げてしまうものであり、

したがってフォトレジスト組成物に用いる場合、基板への密着性等は向上するが、副生物除去のため工程操作が煩雑となり、かつ生成物々性に関する品質管理が難しく、解像度低下による性能悪化等の問題を起こし易い。

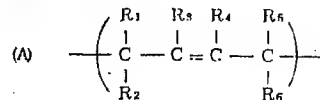
半導体素子製造のための微細パターン形成技術に要求される最も重要な課題は、高感度、高解像度の追求と同時に安定品品質管理による高歩留りの確保にあることは周知の通りである。したがって、半導体素子製造技術に関しても、高収率、高歩留りで一定水準の性能が確保できて、はじめて本来の密着性等の高性能が威力を発揮することになる。

本発明者らは、この点に留意し、鋭意検討した結果、カルボキシル基またはカルボキシル基に誘導しうる基を有する共役ジエン系重合体の環化ゴムをつくり、該環化ゴムをフォトレジストに用いることにより、高収率、高歩留りで、しかも密着(接着)性を顕著に向上させることが可能で、かつ新たな官能基の導入という従来法と異なる手法

を導入したことにより、物性のバランスを大幅に変えることが可能になり、感度および解像度等をも併せて向上させうることを見出し、本発明を完成するに至つた。

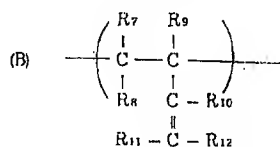
すなわち、本発明は、環化ゴムおよび光架橋剤を主成分とするフォトレジスト組成物を製造するにあたり、前記環化ゴムとして、ジエン系重合体のジエン単量体単位100あたり0.01~20モルのカルボキシル基または該カルボキシル基に誘導しうる基を有する共役ジエン系重合体の環化ゴムを用いることを特徴とする、高収率、高歩留りで、しかも密着性が優れ、ピンホールのない高解像ネガ型環化ゴム系フォトレジスト組成物を製造する方法を提供するものである。

本発明で用いる、カルボキシル基または該カルボキシル基に誘導しうる基を有する共役ジエン系重合体の環化ゴムは、





(ここで、 $R_1 \sim 6$  は、各々水素原子、アルキル基またはアリール基を表わし、それらは同じであつても、異なつていてもよい)で示される共役ジエンにもとづく単位、または



(ここで、 $R_7 \sim 12$  は、各々水素原子、アルキル基またはアリール基を表わし、それらは同じであつても、異なつていてもよい)で示される共役ジエンにもとづく単位、または

(C) 共役ジエンと共重合しうる不飽和脂肪族炭化水素または不飽和芳香族炭化水素、含窒素脂肪族炭化水素にもとづく単位、および

(D)  $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸、その酸無水物またはそのエステル誘導体等の不飽和単量体にもとづく単位、を含有する重合体の環化ゴムであり、例えば(A)および/または(B)の単位にもとづく重合体、あるいは該重合体にさらに(C)の単位を有する重合

を来し易い。また、数平均分子量が大きく低下するため、所期の分子量の最終生成物を得るには、原料ジエン系重合体の分子量を相当高く設定しなければならず、高粘性および低溶解性に起因して作業性が悪化する。

一方、(I)の方法では、付加反応行程を含まないため、上述のような不都合は生じない。また、(II)の方法において(A)および(B)、またはそれらに(C)を加えた系からなる共役ジエン系重合体に(D)を付加させる際には、やはり高温またはラジカル発生触媒を必要とするが、共役ジエン系重合体の環化物に(D)を付加させる場合と異なり、副反応の影響は小さく、収率よくカルボキシル基またはカルボキシル基に誘導しうる基を有する共役ジエン系重合体を製造することができる。

この違いは、共役ジエン系重合体に対して付加反応を行なう場合には、選択的に不飽和単量体の付加反応が起こるのに対し、共役ジエン系重合体環化物の場合には、分子切断、架橋等の副反応が付随して起こり易いためと考えられる。

体の重合生成を前記(D)の不飽和単量体の共存下に実施し、(D)にもとづく単位を共重合成分とする共重合体を得、次いで環化する方法(II)、(A)および/または(B)の単位にもとづく重合体、あるいは該重合体にさらに(C)の単位を有する重合体に、前記(D)の不飽和単量体を付加し、次いで環化する方法(III)、または(A)および/または(B)の単位にもとづく重合体もしくは該重合体にさらに(C)の単位を有する重合体に前記(D)の不飽和単量体の共存下に環化する方法(IV)が挙げられる。この他に(A)および/または(B)の単位にもとづく重合体もしくは該重合体にさらに(C)の単位を有する重合体を環化し、次いで前記(D)の不飽和単量体を付加させる方法(V)も考えられるが、この場合には、環化物への(D)の付加反応の際に高温またはラジカル発生触媒を必要とするため、副次的な反応を起こし、歩留りが悪い。すなわち、付加反応時に多量のゲルが副生するため、精製工程に多大な労力を要するばかりでなく、ゲルを除去した可溶部の分子量分布も大きく偏り、フォトレジスト組成物に用いた場合、解像度低下

したがつて、本発明においては、(I)ないし(III)の方法で得られる環化物を用いるのが好ましい。特に、(III)の方法によつて得られた環化物は、本発明の所期の目的に最もよく合致する。

(A)および/または(B)の単位にもとづく共役ジエン系重合体の例としては、イソブレン、ブタジエン、ペンタジエンあるいはフェニルブタジエン等の共役ジエンの重合体あるいは共重合体、また(A)および/または(B)および(C)の単位にもとづく共役ジエン系重合体とは前記共役ジエンと、例えばスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、エチレン、プロピレン、イソブチレンあるいはアクリロニトリルとの共重合体を挙げることができる。これらのなかでも、特にポリイソブレンが本発明の所期の目的にもつともよく合致するので、好ましく用いられる。

(D)の不飽和単量体の例としては、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル等のアクリル酸系化合物、マレイン酸、無水マレ

イン酸、マレイン酸メチルエステル、マレイン酸ジメチルエステル等のマレイン酸系化合物、イタコン酸、フマル酸、クロトン酸またはメサコン酸等が挙げられる。これらのなかでも、マレイン酸系化合物が最も好ましく用いられ、それらを共役ジエン系重合体の系に添加して付加すると、共役ジエン系重合体と反応し、コハク酸残基または無水コハク酸残基、コハク酸モノエステル残基あるいはコハク酸ジエステル残基等のコハク酸誘導体残基を側鎖とするカルボキシル基含有共役ジエン系重合体が生成する。

カルボキシル基またはカルボキシル基に誘導しうる基を有する共役ジエン系重合体において、カルボキシル基またはカルボキシル基に誘導しうる基を与える<sup>(1)</sup>にもとづく基の量は、少な過ぎると、充分な接合改良効果が得られず、また多過ぎると、環化物の製造時の分離、精製工程はもとより、フォトレジストの現像時の条件設定が困難となる。したがってその量は、共役ジエン系重合体のジエン単量体単位あたり0.01~20モル、好ましく

は、0.1~10モルが適当である。なお、共役ジエン系重合体を環化し、次いでカルボキシル基またはカルボキシル基に誘導しうる基を導入する際、その量は、環化前の共役ジエン系重合体のジエン単量体単位100あたりの量で規定され、カルボキシル基またはカルボキシル基に誘導しうる基を有する共役ジエン系重合体のその量と同じ量である。

共役ジエン系重合体の環化反応は、カルボキシル基等の有無により若干反応条件が異なる場合があるものの、例えば硫酸、パラトルエン<sup>(例は)</sup>スルホン酸、通常のフリーデルクラフツ触媒<sup>(例は)</sup>三沸化ホウ素、塩化アルミニウム、四塩化スズ、四塩化チタン、塩化亜鉛、エチルアルミニウムジクロリド、トリアルキルアルミニウム/四塩化チタン、またはアルキルアルミニウムハライド/ハロゲン化炭化水素<sup>(例は)</sup>はハロゲン酸を用いて実施することができる。

本発明において、環化ゴムの数平均分子量は、少な過ぎると、フォトレジストの現像時における

フォトレジストの溶解性が大きく残膜性が悪く、また被膜強度もよくない。一方多過ぎると高粘性および低溶解性に起因して作業性悪化、解像低下等がみられる。したがってその数平均分子量は、10,000~500,000、好ましくは50,000~300,000の範囲が適当である。

本発明で用いる光架橋剤としては、ジアジド化合物が好ましく用いられる。その例としては、4,4'-ジアジドベンゾフェノン、4,4'-ジアジドカルボン、4,4'-ジアジドジフェニル、p-フェニレンビスアジド、2,6-ビス-(4'-アジドベンザル)-3-メチルシクロヘキサノン等が用いられる。その使用量は、少な過ぎると添加効果が小さく、一方多過ぎると、現像後の残膜率が低くなるので欠陥が出てくる場合があり、環化物100重量部に対して0.1~10重量部の範囲にあるのが好ましい。

本発明のフォトレジスト組成物は、環化ゴムと光架橋剤を主成分とするものであるが、他に増感剤、保存安定剤を配合することも可能である。ま

た、ハレーション防止用吸光性材料等のネガ型環化ゴム系フォトレジスト用添加剤を配合することができる。前記増感剤としては、ベンゾフェノン、アントラキノン、1,2-ナフトキノン、1,4-ナフトキノン、2-メチルアントラキノン、ベンズアントロン、ピオラントロン、9-アントラアルデヒド等のカルボニル化合物、アントラセン、クリセン等の芳香族炭化水素、ニトロベンゼン、p-ジニトロベンゼン、p-ニトロビフェニル、2-ニトロフルオレン、5-ニトロアセナフテン等のニトロ化合物、ニトロアニリン、2-クロロ-4-ニトロアニリン、2,6-ジクロロ-4-ニトロアニリン、5-ニトロ-2-アミノトルエン、テトラシアノエチレン等の窒素化合物、ジフェニルジスルフィド等のイオウ化合物が挙げられる。また、前記保存安定剤としては、ヒドロキノン、メトキシフェノール、p-tert-ブチルカテコール等のヒドロキシ芳香族化合物、ベンゾキノン、p-トルキノン、p-キシロキノン等のキノン類、フェニル-α-ナフチルアミン、p,p'-ジフェニル

ルフエニレンジアミン等のアミン類、ジラウリルチオジプロピオナート、4,4-チオビス(6-ヒープテル-3-メチルフエノール)、2,2-チオビス(4-メチル-6-ヒープテルフエノール)、2-(3,5-ジ-ヒープテル-4-ヒドロキシアニリン)、4,6-ビス(N-オクチルチオ)-S-トリアジンのようなイオウ化合物が挙げられる。

本発明のフォトレジスト組成物は、特に基板に対し優れた密着性(接着性)を有し、従来、密着性低下をもたらすため不適とされていた解像度向上のための環化ゴムの高環化率化、高環化度化による低粘性化、分子量分布をより狭くすることによる感度向上等の追求が可能となる。これにより、強度等の被膜特性に優れ、ピンホールも少なく、かつ高解像度を有する、特有の優れた密着性を与えるものとなる。なお、ここで環化率および環化度とは、通常高分子化学においていわれているものを意味する(例えば、ポリイソブレンの場合には、シー、エム、シー社編、「R & Dレポート」第337頁、「感光性樹脂の合成と応用(続)」第337頁、

(1980年、シーエム、シー社発行)参照。)

以下、実施例によつて具体的に本発明を説明するが、本発明はそれらによつて何ら限定されるものではない。

#### 実施例1および比較例1

窒素雰囲気下、トルエン中でイソブレン単量体をn-ブチルリチウムを用いて60℃で重合することにより得られた数平均分子量151,000のポリイソブレンの5%トルエン溶液を調製し、該溶液に無水マレイン酸を添加し、加圧反応器中、攪拌下に160℃で4時間反応させ、変性ポリイソブレンを得た。

該変性ポリイソブレンは、赤外吸収スペクトルで評価したところ、イソブレン単量体単位100あたり1.1モルの無水マレイン酸の付加した変性物であつた。次に、該変性物を5.0%のキシレン溶液とし、p-トルエンスルホン酸触媒の存在下、90℃で5時間加熱攪拌反応し、環化物を得た。この環化物の数平均分子量は131,000であり、核磁気共鳴スペクトルによる構造解析の結果、その

環化度は3.1、また環化率75.8%であり、いずれも解像度に好ましい結果を与える高いものであつた。

このようにして得た環化物の加水分解処理物15.0%に光架橋剤として2,6-ビス(4-アシドベンザル)シクロヘキサノン0.35%、保存安定剤として2,2-メチレンビス(4-メチル-6-ヒープテルフエノール)0.15%を用い、フォトレジスト組成物のキシレン溶液を調製した。該溶液をシリコン酸化膜をつけたシリコンウエハ上に、スピンナーを用い、膜厚1.0μとなるよう、回転塗布し、85~95℃で30分間ブリークした。次いで200Wの高圧水銀灯を用い、凸版印刷製解像度テストチャートクロムマスクを介して露光し、画像を焼き付けた。次いでキシレン系現像液で現像し、酢酸n-ブチルでリンス後、150℃で30分間ポストブリークし、半導体用エッチング剤(NH<sub>4</sub>F/HF水溶液)にてエッチング処理した。

一方、比較のために無水マレイン酸を添加、反

応させること以外は、上記と同様にしてポリイソブレンの環化物を調製した。該環化物の数平均分子量、環化度および環化率は各々、115,000、3.0および75.0であつた。この環化物を用い、上記と同様にしてレジスト組成物として、焼き付け、現像そしてエッチング処理に供した。

これらの2種のフォトレジストについて比較したところ、無水マレイン酸付加変性ポリイソブレンの環化物の加水分解物を用いた場合には、環化度および環化率が高いにもかかわらず、被膜の密着性は高く、現像した画像は鮮明な良好なものであり、現像処理以後における剝離傾向は認められず、耐エッチング性も良好であつた。一方、未変性ポリイソブレンの環化物を用いると密着性が悪く、そのことによる画像不良、特に耐エッチング性が不良であつた。

#### 実施例2

無水マレイン酸の添加割合をかえること以外は、実施例1と同様にして、数平均分子量173,000カルボキシル基含量(イソブレン単量体単位100あ

たり) 1.5 モル、環化度 2.9、環化率 69.2% の環化物を調製した。該環化物 1.0 g に 2,6-ビス(4-アジドベンザル)シクロヘキサノン 0.20 g、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフエノール) 0.10 g を加え、フォトレジスト組成物溶液を調製した。該溶液をアルミニウム蒸着したシリコンウエハーに膜厚 1.0  $\mu\text{m}$  になるようスピナーで塗布した。95℃で、30分間ブリベーク後、実施例 1 と同様に、現像し、

150~160℃で30分間ポストベークし、次いでリン酸でエッチング処理をした。

得られたレジスト被膜についてみてみたところ、ウエハーへの密着性は良好であり、現像後の画像の状況およびその耐エッチング性はともに満足すべきものであつた。

#### 実施例 3

市販ポリイソブレンゴム(シエル化学精製カリフレックス)の素練り物を用いる他は、実施例 1 と同一条件にて無水マレイン酸付加および環化反応を行ない、無水マレイン酸の量が環化前のポリ

イソブレンのイソブレン単量体単位 100 あたり 2.05 モルであり、環化度 2.8、環化率 74.9% の環化物を得た。

この環化物を用い、実施例 1 と同様にしてフォトレジスト組成物を調製し、その性能について調べたところ、前記フォトレジスト組成物は、密着性改良効果により、安定な鮮明画像を与えるものであつた。

#### 実施例 4

実施例 1 と同様に重合して得られた数平均分子量 151,000 のポリイソブレンの 50% トルエン溶液を調製し、該溶液に無水マレイン酸を添加、溶解し、次いで四塩化スズを添加し、撹拌下に 80℃で 8.5 時間反応させて変性環化物を得た。該変性環化物は、無水マレイン酸が反応前のイソブレン単量体単位 100 あたり 0.4 モル付加したものであつて、4.5 の環化度、65.7% の環化率を有するものであつた。一般に高温での環化ポリイソブレンへの無水マレイン酸付加反応の場合には、ゲルが多量に副生しやすいが、上記の場合にはゲル

の副生は少なく、反応は円滑に実施できた。

このようにして得た変性環化物の加水分解処理物を用いて実施例 1 と同様にしてフォトレジスト組成物を調製し、その性能について調べたところ、前記フォトレジスト組成物は、良好な密着性を示し、安定な鮮明画像を与えるものであつた。

特許出願人 株式会社 クラレ

代理人 弁理士 本多 堅

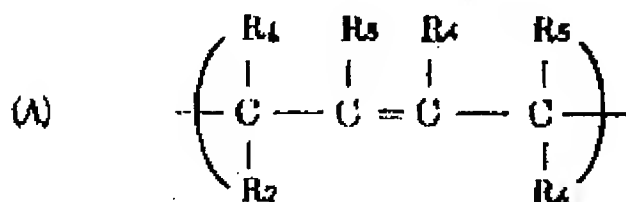
<Publication No. JP-A No.59-13237>

Title "Photoresist Composition"

Page 2 left lower column line 9 to page 3 right lower column line 9

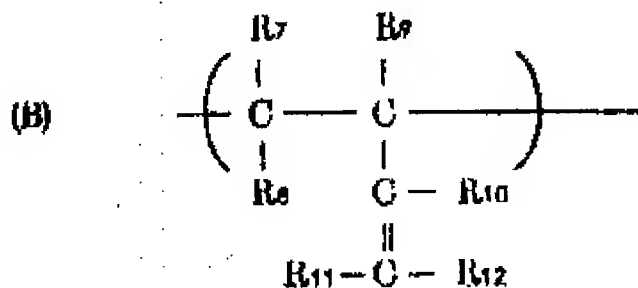
The cyclized rubber of the present invention which comprises a carboxyl group or a group which can induce to the carboxyl group is a cyclized rubber of a polymer which has the followings:

(A) a unit based on a conjugated diene represented by



(in which,  $R_1$ - $R_6$  each represents a hydrogen atom, an alkyl group or an aryl group and they can be the same or different from each other), or

(B) a unit based on a conjugated diene represented by



(in which,  $R_7$ - $R_{12}$  each represents a hydrogen atom, an alkyl group or an aryl group and they can be the same or different from each other), or

(C) a unit based on an unsaturated aliphatic hydrocarbon, an unsaturated aromatic hydrocarbon or a nitrogenous aliphatic hydrocarbon which can be copolymerized with a conjugated diene, and

(D) a unit based on an unsaturated monomer such as  $\alpha$ ,  $\beta$ -unsaturated carboxylic acid, an acid anhydride thereof or an ester derivative thereof.

The cyclized rubber can be obtained by the following methods for example: (I) a method of carrying out polymerization of a polymer based on a unit of (A) and/or (B), or a polymer which further has the unit of (C) in addition to the above-mentioned polymer, under coexistence of the unsaturated monomer of (D) to obtain a copolymer which has a copolymer component of the unit based on (D), and then cyclizing the copolymer; (II) a method of adding the unsaturated monomer of (D) to a polymer based on a unit of (A) and/or (B) or to a polymer which further has the unit of (C) in addition to the above-mentioned polymer, and then cyclizing the resultant; or (III) a method of cyclizing a polymer based on a unit of (A) and/or (B) or a polymer which further has the unit of (C) in addition to the above-mentioned polymer, and then adding the unsaturated monomer of (D). Among them, a cyclized product obtained by the method (II) suits most to an object of the present invention.

As examples of the conjugated diene polymer based on a unit of (A) and/or (B), mentioned can be made of a polymer or copolymer of conjugated diene such as isoprene, butadiene, pentadiene or phenylbutadiene. As examples of the conjugated diene polymer based on a unit of (A) and/or (B) and (C), mention can be made of a copolymer of the above-mentioned conjugated diene and a substance such as styrene,  $\alpha$ -methylstyrene, ethylene, propylene, isobutylene or acrylonitrile. Among them, polyisoprene is preferably used because it suits most to the object of the present invention.

As examples of the unsaturated monomer (D), mentioned can be made of an acrylic acid compound such as acrylic acid, methacrylic acid, methyl acrylate, ethyl acrylate, methyl methacrylate, ethyl methacrylate; maleic acid compound such as maleic acid, maleic anhydride, maleic acid methyl ester, maleic acid dimethyl ester; and itaconic acid, fumaric acid, crotonic

acid or mesaconic acid. Among them, maleic acid compound is most preferably used. When a maleic acid compound is added to the system of conjugated diene polymer, it reacts with the conjugated diene polymer to generate a conjugated diene polymer containing a carboxyl group which has, as its side chain, a succinic acid derivative residue such as succinic acid residue, succinic anhydride residue, succinic acid monoester residue or succinic acid diester residue.

In the conjugated diene polymer comprising a carboxyl group or a group which can induce a carboxyl group, if the amount of the group based on (D) which provides the carboxyl group or the group that can induce to the carboxyl group is too small, satisfactory adhesion effect cannot be obtained. If the amount is too big, not only the separation of the cyclized product at the time of production process or a purification process, but also condition setting in developing the photoresist become difficult. Accordingly, the amount is suitably 0.01 to 20 mol to the diene monomer unit of the conjugated diene polymer, and preferably is 0.1 to 10 mol thereto. At the time of cyclizing the conjugated diene polymer and subsequently introducing the carboxyl group or the group which can induce to the carboxyl group is set by the amount per 100g of diene monomer unit of the conjugated diene polymer before its cyclization, and it is the same amount to that of the conjugated diene polymer having the carboxyl group or the group which can induce to the carboxyl group.

Cyclization reaction of the conjugated diene polymer may slightly vary depending on the presence of the group such as the carboxyl group, but the reaction can be carried out by using a general Friedel-Crafts catalyst such as sulfuric acid, para Toluylene sulfuric acid, trifluoride boric acid, aluminum chloride, tin tetrachloride, titanium tetrachloride, zinc chloride, ethyl aluminum dichloride, trialkyl aluminum/titanium tetrachloride, alkyl aluminium halide/ halogenated hydrocarbon, or halogenoacetic acid.

In the present invention, when the number average

molecular weight is too small, solubility of the photoresist at the time of its development becomes too good so that few film remains and that coating strength becomes poor. On the other hand, when the number average molecular weight is too big, disadvantages such as deteriorated workability and low resolution are caused due to high viscosity and low solubility. Accordingly, the number average molecular weight is suitably in the range of 10,000 to 500,000, and is preferably in the range of 50,000 to 300,000.